

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-299810

(43) 公開日 平成9年(1997)11月25日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 35/02			B 0 1 J 35/02	J
B 0 1 D 53/86			21/06	
B 0 1 J 21/06			37/02	3 0 1 C
37/02	3 0 1		B 0 1 D 53/36	J

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-146504

(22) 出願日 平成8年(1996)5月17日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 矢部 英昭

富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 片山 真吾

川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

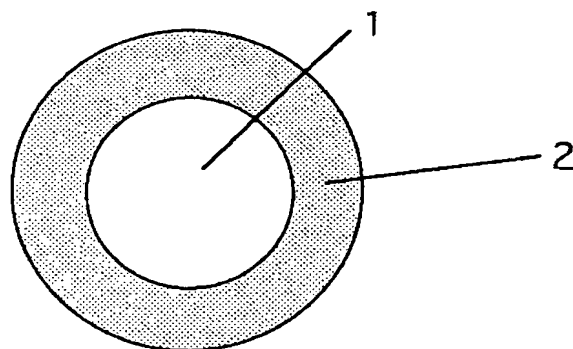
(74) 代理人 弁理士 秋沢 政光 (外1名)

(54) 【発明の名称】 光触媒体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、活性を有する光触媒の表面積が最大となるように、光触媒を担体粒子表面全面に隙間なく被覆して有害物質の分解効率を高め、かつ光分解装置からの回収も容易な光触媒体およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 有機溶媒に溶解したチタンアルコキシドの溶液に担体粒子を分散させ、前記溶液に水を添加してアルコキシドを加水分解した後、溶媒を除去、乾燥し、担体粒子の表面全面を隙間なく二酸化チタンによって被覆する。光触媒として二酸化チタンを使用し、担体粒子として磁性粒子を使用するとよい。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体粒子の表面全面を、光触媒活性を有する物質で隙間なく被覆することを特徴とする光触媒体。

【請求項2】 光触媒活性を有する物質として、二酸化チタンを用いることを特徴とする請求項1記載の光触媒体。

【請求項3】 担体粒子として、磁性粒子を用いることを特徴とする請求項1または2記載の光触媒体。

【請求項4】 有機溶媒に溶解した金属アルコキシドの溶液に担体粒子を分散させ、次に前記溶液中のアルコキシドを加水分解した後、溶媒を除去し、乾燥することにより、担体粒子の表面全面を光触媒活性を有する物質で隙間なく被覆することを特徴とする光触媒体の製造方法。

【請求項5】 光触媒活性を有する物質として、二酸化チタンを用いることを特徴とする請求項4記載の光触媒体の製造方法。

【請求項6】 担体粒子として、磁性粒子を用いることを特徴とする請求項4または5記載の光触媒体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水中の有害物質を高効率に分解するための、光触媒体およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体光触媒（以下光触媒と略す）を用いて、上水や排水中の有害物質を除去する方法が広く知られている。

【0003】すなわち、光触媒に紫外線を照射すると、光触媒中の電子が励起され、正孔と呼ばれる部位が生成する。正孔は非常に強力な酸化力を持つため、 $H_2O$ や $OH^-$ イオンから電子を捕獲し、 $OH$ ラジカルを生成する。

【0004】これらの $OH$ ラジカルはもちろんのこと、一部の正孔は直接水中の有害物質と反応し、たとえ微生物難分解性の有害物質であっても、迅速に無機物質にまで酸化分解することが可能である。

【0005】光触媒としては、 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $CuO$ 、 $GaAs$ 、 $BaTiO_3$ 、 $ZnS$ など様々な物質が使用可能であるが、特に二酸化チタン（ $TiO_2$ /アナターゼ型結晶）がその触媒活性の高さ、安価、安定性の高さ（水中へ溶出しにくい）等の理由から頻繁に用いられている。

【0006】このような光触媒（二酸化チタン）は、粉末を水中で浮遊させて使用することが多いが、二酸化チタン粉末（アナターゼ型結晶）は通常サブミクロン以下の微粒子であるため、処理後の水中からこれらを回収することは非常に困難である。そこで、ガラスやセラミッ

クスのような担体の表面へ二酸化チタンを固定化した光触媒体が数多く提案されている。

【0007】例えば特開平7-171408号公報には、水ガラス、シリコン系ポリマーのような無機系または有機系のバインダーを介して光触媒粒子をガラス担体上に接着させる光触媒体が、また名古屋工業技術研究所報告（第42巻、p. 346, 1993）では、ゾルゲル法によって光触媒をガラス担体上に薄膜化した光触媒体が提案されている。

【0008】このように製造した光触媒体は、光分解装置中に設置され、各種紫外線ランプ、または太陽光を照射することによって、上水または排水中の有害物質を分解する。しかし、光触媒体を光分解装置の壁面等に動かないように担持する、いわゆる固定床型の光分解装置では、光触媒をそのまま粉体の状態で使用した場合に比べて、被処理水と接触する光触媒の表面積が小さくなるため、有害物質の分解効率が低下するという欠点があった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】固定床型の光分解装置の欠点を補った処理方式として、光触媒を小さな担体粒子へ担持し、光触媒単独よりも沈降性を向上させた光触媒体を光分解装置内で流動させる、いわゆる流動床型の光分解装置も考えられる。

【0010】例えば特開平7-60132号公報では、有機系のバインダーによって光触媒粒子を担体粒子表面へ接着した光触媒が提案されている。

【0011】しかし図2に示すように、バインダー3によって光触媒2を担体粒子1上に担持する方法では、接着された光触媒粒子間に隙間が生じる、また光触媒粒子がバインダー中に埋没してしまう等の問題があった。

【0012】従って、担体粒子表面全面にわたって、光触媒を隙間なく担持することは不可能であり、活性を有する光触媒の表面積が小さくなってしまい、有害物質の分解効率が低下するという欠点があった。また光分解を実施中にバインダー自身が分解し、光触媒が担体上から欠落する危険性もあった。

【0013】担体粒子として比重の大きな物質を用い、光触媒体の沈降性を良好にすることは光触媒の回収のためには有効である。しかしその一方で、光分解装置内で、光触媒体を流動させるためのエネルギーコストが増加してしまうという欠点があった。

【0014】本発明の目的は、活性を有する光触媒の表面積が最大となるように、光触媒を担体粒子表面全面に隙間なく被覆して有害物質の分解効率を高め、かつ光分解装置からの回収も容易な光触媒体およびその製造方法を提供するものである。

## 【0015】

【課題を解決するための手段】

(1) 本発明の光触媒体は、担体粒子の表面全面を、光

触媒活性を有する物質で隙間なく被覆することを特徴とするものである。

【0016】(2) また前記(1)項の光触媒体において、光触媒活性を有する物質として、二酸化チタンを用いることを特徴とするものである。

【0017】(3) また前記(1)項または(2)項の光触媒体において、担体粒子として、磁性粒子を用いることを特徴とするものである。

【0018】(4) 本発明の光触媒体の製造方法は、有機溶媒に溶解した金属アルコキシドの溶液に担体粒子を分散させ、次に前記溶液中のアルコキシドを加水分解した後、溶媒を除去し、乾燥することにより、担体粒子の表面全面を光触媒活性を有する物質で隙間なく被覆することを特徴とするものである。

【0019】(5) また前記(4)項の光触媒体の製造方法において、光触媒活性を有する物質として、二酸化チタンを用いることを特徴とするものである。

【0020】(6) また前記(4)項または(5)項の光触媒体の製造方法において、担体粒子として、磁性粒子を用いることを特徴とするものである。

#### 【0021】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の方法により製造した光触媒体の概念図であり、1は担体粒子、2は光触媒である。

【0022】本発明の光触媒体を構成する担体粒子としては、磁性金属粉や磁性酸化物粉等の磁性粒子が好適である。これら磁性粒子を用いれば、処理水中に含有されている光触媒体を光分解終了後の処理水中から磁気分離によって回収することが容易である。

【0023】担体粒子として用いる磁性粒子としては、特に軟磁性粒子、例えば鉄粉、ニッケル粉、コバルト粉、アモルファス合金粉、フェライト粉等が適している。粒子のサイズは、特に限定しないが、通常1~200 $\mu\text{m}$ の粒径のものを用いるとよい。

【0024】次に、担体粒子の表面全面を隙間なく被覆する光触媒活性を有する物質としては、二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )、酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )等が挙げられるが、その中でも二酸化チタンが好適である。

【0025】上記の光触媒体を製造するには、有機溶媒に溶解した金属アルコキシドの溶液に上記担体粒子を分散させる。金属アルコキシドとしては、チタンアルコキシド、亜鉛アルコキシド、タングステンアルコキシド等が挙げられるが、中でもチタンアルコキシドが好適である。

【0026】金属アルコキシドを溶解する有機溶媒としては、アルコキシドが可溶であれば特に限定されないが、メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール等のアルコール、エーテル、ベンゼン、トルエン、キシレン等を

用いることができる。

【0027】金属アルコキシドのアルコキシド基としては、特に限定しないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロキシ基、プロポキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基などを用いることができる。また、アルコキシドは、その反応性を制御するために、 $\beta$ -ジケトン、 $\beta$ -ケトエステル、アルカノールアミン、アルキルアルカノールアミン、有機酸等を化学改質して使用できる。

【0028】次に、前記溶液に水を添加してアルコキシドを加水分解する。加水分解において、添加する水は有機溶媒で希釈して添加してもよい。また、担体粒子を分散させる前に、アルコキシドを部分加水分解を行ってもよい。

【0029】加水分解後は溶媒を除去するが、その除去方法としては減圧除去等を行えばよい。

#### 【0030】

【実施例】実施例1として、粒径30~200 $\mu\text{m}$ の鉄粉を担体として、その周囲を二酸化チタンで被覆した、磁気分離によって回収容易な光触媒体を製造した。

【0031】チタンイソプロポキシドをエトキシエタノールに0.1モル/Lの濃度で溶解し、担体粉末を添加して超音波分散した。攪拌している前記溶液にエトキシエタノールで50重量%に希釈した水をアルコキシ基に対して等モル添加し、さらに攪拌しながら加水分解を行った。溶媒を減圧除去し、得られた粉末を300℃で熱処理を行い、二酸化チタン被覆粒子を作製した。

【0032】このように製造した光触媒体を、フェノールスルホン酸を100mg/リットル含有する水溶液1リットルに対して2000mgの割合で添加し、空気による曝気およびスターラーによって攪拌すると同時に、内部に設置した400W高圧水銀ランプを照射した。

【0033】その結果、1時間後の水溶液中のフェノールスルホン酸濃度は9.8mg/リットルにまで減少し、二酸化チタン粉末を直接光触媒として用いた場合(従来の比較例)と同様の高効率な分解が可能であった。

【0034】実施例2として、粒径1~100 $\mu\text{m}$ のマンガンフェライト( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ )粉を担体として、その周囲を二酸化チタンで被覆した、磁気分離によって回収容易な光触媒体を製造した。

【0035】アセト酢酸エチルで化学改質したチタンエトキシドをエタノールに0.5モル/Lの濃度で溶解し、担体粉末を添加して超音波分散した。攪拌している前記溶液にエトキシエタノールで50重量%に希釈した水をアルコキシ基に対して2モル添加し、さらに攪拌しながら加水分解を行った。溶媒を減圧除去し、得られた粉末を400℃で熱処理を行い、二酸化チタン被覆粒子を作製した。

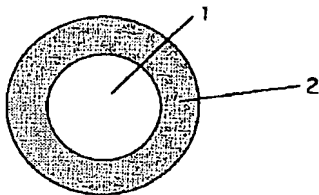
【0036】このように製造した光触媒体を、フェノー

ルスルホン酸を100mg／リットル含有する水溶液1リットルに対して2000mgの割合で添加し、空気による曝気およびスターラーによって攪拌すると同時に、内部に設置した400W高圧水銀ランプを照射した。

【0037】その結果、1時間後の水溶液中のフェノールスルホン酸濃度は5.7mg／リットルにまで減少し、二酸化チタン粉末を直接光触媒として用いた場合（従来の比較例）と同様の高効率な分解が可能であった。

【0038】比較例として、粒子0.5～3μmの二酸化チタン粉末（アナターゼ型結晶）を、フェノールスルホン酸を100mg／リットル含有する水溶液1リットルに対して500mgの割合で添加し、空気による曝気およびスターラーによって攪拌すると同時に、内部に設置した400W高圧水銀ランプを照射した。その結果、1時間後の水溶液中のフェノールスルホン酸濃度は3.1mg／リットルにまで減少した。

【図1】



【0039】

【発明の効果】以上説明したように本発明の光触媒体は、活性を有する光触媒の表面積が最大となるように、光触媒を担体粒子表面全面に隙間なく被覆することにより、光触媒の粉末を直接使用した場合と同様の高効率で水中の有害物質を分解でき、かつ光触媒装置からの回収も容易である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によって製造した光触媒体の概念図である。

【図2】バインダーによって光触媒粒子を担体粒子表面へ接着した光触媒体の概念図である。

【符号の説明】

- 1 担体粒子
- 2 光触媒
- 3 バインダー

【図2】

